

POOR QUALITY

PATENT SPECIFICATION

(11) 1 516 257

1 516 257

- (21) Application No. 35965/76 (22) Filed 31 Aug. 1976
 (31) Convention Application No. 611094
 (32) Filed 8 Sept. 1975 in
 (33) United States of America (US)
 (44) Complete Specification published 28 June 1978
 (51) INT CL² B01J 31/38 C08F 10/00
 (52) Index at acceptance

B1E 360 36Y 370 37Y 491 49Y 567 570 652 666 754 75Y
 C3P 404 416 440 452 474 486 574 576 HS



(54) PROCESS FOR PREPARING TITANIUM TRICHLORIDE CATALYST COMPONENT

(71) We, STAUFFER CHEMICAL COMPANY, a corporation organised under the laws of the State of Delaware, United States of America, of Westport, Connecticut 06880, United States of America, do hereby declare the invention, for which we pray that a patent may be granted to us, and the method by which it is to be performed, to be particularly described in and by the following statement:—

This invention relates to a process for preparing a titanium trichloride catalyst component.

In the past, a number of prior art patents have suggested ball milling or grinding titanium trichloride materials in order to form a polymerization catalyst. In a number of patents, either no temperature range for this operation is given or ball milling at room temperature is suggested. Examples of prior art patents which suggest the use of such an operation are U.S. Patent Nos. 3,032,510; 3,046,266; 3,130,003; and 3,814,743.

In addition to the foregoing references, which are of merely general interest to the present invention, certain prior art patents have appeared which contain suggestions for ball milling titanium trichloride materials at temperatures greater than room temperature. In U.S. Patent No. 3,639,375 it is suggested that a temperature range from 20 to 70°C. be used when a titanium trichloride complex that has been modified with at least one electron donor molecule is ground. Another reference which contains a similar teaching is Belgian Patent No. 807,714 which discloses a grinding temperature of from 0 to 50°C. when a titanium trichloride complex and a nitrogen or phosphorus atom-containing modifier are ground. One additional reference is U.S. Patent No. 3,701,763 which teaches grinding at from -20 to +100°C. The present invention differs from these prior art processes since, according to the present invention, the grinding is carried out in the absence of any modifier for the said titanium trichloride material. A more pertinent reference to the present invention is, however, U.S. Patent

No. 3,461,083, which utilizes a grinding temperature of from 100 to 125°C. and a certain class of metallorganic compounds in the ball milling of titanium trichloride materials and which specifically states that grinding of titanium trichloride alone at temperatures higher than 40°C. results in a lowering of the catalytic activity of the final catalyst. Furthermore, U.S. Patent No. 3,688,992 teaches that it is essential to ball mill the $TiCl_3$ material below 80°C., for example, at from 20 to 60°C., but states nothing about activity changes if the grinding temperature is from 45 to 70°C. as compared to ball milling at room temperature.

It has also unexpectedly been found that a titanium trichloride complex that is formed by reducing titanium tetrachloride using metallic aluminium may be ground at a temperature of from 45 to 70°C. to yield a catalyst component which, when combined with conventionally used organo-aluminium compounds, gives an activity which is superior to that shown when the grinding is carried out at room temperature. It is also possible to activate a catalyst component more quickly by using the present invention than is possible if the catalyst component is ground at room temperature.

The titanium trichloride material which is to be ground in the process according to the present invention is well known to persons skilled in the art of olefin polymerization. It is obtained by reduction of $TiCl_4$ using metallic aluminium and is a complex compound of titanium (III) chloride and aluminium having the formula: $3TiCl_3 \cdot AlCl_3$. A suitable material of this type is " $TiCl_3 \cdot A$ " from Stauffer Chemical Company, Specialty Chemical Division, Westport, Connecticut, U.S.A.

The grinding of the above-identified titanium (III) trichloride complex is carried out in conventional milling apparatus in the absence of modifiers in an inert atmosphere, such as nitrogen or argon, which is free of oxygen, at a temperature of from 45 to 70°C., preferably from 50 to 60°C., for a period of time which is effective in reducing the catalyst

50

55

60

65

70

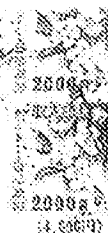
75

80

85

90

95



特 許 願

(特) (後記号なし)

優先権主張
米國特許出願

第 511,074 号

1975年9月5日出願

20008
(特許法第20条の2第1項の規定による特許出願)
(1,000円)

昭和 51 年 5 月 5 日

特許庁長官 片 山 石 郎 殿

1. 発明の名称 触媒成分及びその製法
2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 3
3. 発明者

住 所 米國, コネチカウト 06908, スタムフォード,
ヘイグ アベニュー 353

氏 名 グレゴリー ジェラシモス アルノマニディス

4. 特許出願人

住 所 米國, コネチカウト 06908,

ウエストポート (管地の後記号なし)

氏 名 ストロフア ケイカル カンパニー

5. 代理人 羅 蘭 米 國
代 表 者 ロイド エル マン住 所 東京都中央区日本橋人形町1丁目3番6号
電 話 (469) 2337

氏 名 (6850) 弁護士 谷山祥三 (ほか1名)

6. 添付書類の目録

(1) 明 細 書 1 冊

(1) 特 許 願 書 5 冊

(2) 願 意 書 1 冊

(4) 発 明 書 1 冊

(5) 優先権証明書 1 通
及び訳文

及び訳文

方式
特 許 願 書

51 093522

明 細 書

1. 発明の名称

触媒成分及びその製法。

2. 特許請求の範囲

- 1) 四塩化チタンを金属アルミニウムを用いて還元して得た三塩化チタンを粉砕して触媒成分を製造し、これを有機アルミニウム化合物と混合して、アルファ-オレフィン類の重合に用いる触媒を製造する方法において、触媒活性の強い、粉砕した触媒を生成するのに充分な時間、450°乃至700°の温度で該三塩化チタンを粉砕することを特徴とする方法。
- 2) 該温度が500°乃至600°である特許請求範囲第1項記載の方法。
- 3) 粉砕時間が5乃至90時間である特許請求範囲第1項記載の方法。
- 4) 粉砕時間が5時間乃至24時間である特許請求範囲第1項記載の方法。

⑨ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 52-32988

⑬公開日 昭52.(1977) 3.12

⑭特願昭 51-93522

⑯出願日 昭51.(1976) 8. ✓

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号

7342 45

7342 45

7229 4A

⑫日本分類

260B11

260A272.12

1309421.1

⑬Int.Cl²

C08F 10/00

C08F 4/66

- 5) 三塩化チタンのための還元剤を用いずに粉砕をおこなう特許請求範囲第1項記載の方法。
- 6) 該温度が500°乃至600°であり、粉砕時間が5時間乃至90時間である特許請求範囲第1項記載の方法。
- 7) 四塩化チタンを金属アルミニウムを用いて還元して得た三塩化チタンを粉砕して触媒成分を製造し、これを有機アルミニウム化合物と混合して、アルファ-オレフィン類の重合に用いる触媒を製造する方法において、触媒活性の強い、粉砕した触媒を生成するのに充分な時間、450°乃至700°の温度で該三塩化チタンを粉砕する方法により生成した生成物。
- 8) 該温度を500°乃至600°とし、粉砕時間を5時間乃至90時間とする方法により生成した特許請求範囲第7項記載の生成物。
- 9) 触媒活性が、触媒/グラムあたり生成物の1300乃至1750グラムである特許請求範囲第7項に記載の生成物。
- 10) (1)有機アルミニウム化合物と、

(四) 三塩化チタンを金属アルミニウムを用いて還元して得た三塩化チタンを粉砕して触媒成分を製造し、これを有機アルミニウム化合物と混合して、アルファ-オレフィン類の重合に用いる触媒を製造する方法において、触媒活性の強い、粉砕した触媒を生成するのに充分な時間、450°乃至700°の温度で該三塩化チタンを粉砕する方法により生成した生成物、
からなるアルファ-オレフィン類重合用の触媒。

3 発明の詳細な説明

本発明は、アルファ-オレフィン類の重合に用いるに適した三塩化チタン触媒成分及びその製法に関する。

従来、重合触媒を製造するために三塩化チタン原料をボールミル、又はその他で粉砕する方法が多数の特許に示されて来た。かゝる方法に関する特許の例をあげると、イー トーンピスト等の米国特許3032510号、シーグー ベニング等の米国特許3044266号、イー トーンピスト等の米国特許3130003号、及び同者の米国特許3814743号がある。

本発明に一般的な関連がある上記の文献の他、室温より高温で三塩化チタンをボール ミルで粉砕することを示した特許もある。

スタイガー等の米国特許3632375号に、少なくとも1種の電子供与体分子で変性した三塩化チタン コンプレックスを粉砕する場合に200°乃至700°の温度範囲を用いることが述べられている。同様の技術については、ベルギー特許

802714に三塩化チタン コンプレックスと窒素又は酸素原子を含む変性剤を粉砕する場合、0°乃至500°の温度で粉砕する方法が記載されている。さらに、米国特許3701763号に、-200°乃至+1000°の温度で粉砕する方法が記載されている。本発明が上述の方法と異なる点は、該三塩化チタン原料に対する変性剤を用いずに、粉砕をおこなう点にある。しかし本発明に対してさらに近い参考文献として、ルシアー等の米国特許3441083号がある。該特許は、粉砕温度を100°乃至1250°とし、ある種の金属有機化合物を用いて、三塩化チタンをボール ミルで粉砕する方法であるが、400°以上の高温で、三塩化チタンのみを粉砕すると得られる触媒の触媒活性を低めることが特に記載されている。最後に、エーシヤリス等の米国特許3663792号には、TiCl₃原料を800°以下例えば200°乃至600°の温度でボール ミルで粉砕することが必須であるとしているが、約450°乃至700°の粉砕温度で行なつた場合、室温でボール ミルで粉

砕をおこなつた場合と比較して触媒活性の変化がなかつたと記載している。

三塩化チタンを金属アルミニウムで還元して生成した三塩化チタンコンプレックスを約450°乃至約700°の温度で粉砕して触媒組成物を生成し、これを従来から用いられてきた有機アルミニウム化合物と混合せしめると、室温で粉砕をおこなつたものと比較して、はるかにすぐれた触媒活性を有する触媒組成物を製造できることを見出した。これはまったく予期しえざるものであつた。

本発明の方法によれば、触媒成分を室温で粉砕するよりも更に短時間で該成分を活性化することができる。

本発明の方法により粉砕される三塩化チタン原料は、オレフィン重合の技術者には公知のものである。該原料はTiCl₃を金属アルミニウムで還元して得られ、3TiCl₃・AlCl₃の一般式で示されるチタン(Ⅲ)とアルミニウムとのコンプレックスである。この種の適当な原料は、コネチカット州ウエストポートのストーフアー ケミカル社の化

学薬品部から販売されている $TiCl_4$, Al である。

上述の三塩化チタン コンプレックスの粉砕は、窒素、又はアルゴンのごとき酸素を含有しない不活性雰囲気中で希釈剤を使用せず、ミル装置で、約 $45^{\circ}C$ 乃至 $70^{\circ}C$ 、好ましくは約 $50^{\circ}C$ 乃至 $60^{\circ}C$ の温度でおこなひ、触媒成分を粉末状態とし、該触媒の活性を強化するに充分な時間おこなう。ボールミル、振動ミル、インパクト ミルのごとき粉砕装置が用いられる。本発明に適した装置の一つとして、エー ジャリスの米国特許

3,688,992号に記載のものがあげられる。使用する装置により必要があれば、赤外線照射等の方法によつて外部から加熱することができる。本発明の生成物を含有する触媒の活性は、触媒1gあたり重合生成物の約1300g乃至1750g、通常1400g乃至1600gである。

必要とされる粉砕の時間は、使用するボールミル装置の型により異なる。工場用ボールミル、及びある種の工場生産用ミルを用いて粉砕する場合、約24時間乃至90時間を要するが、米国特許

3,688,992号に示したごとき特別な型の装置の場合は約5時間乃至24時間、好ましくは約7時間乃至10時間の粉砕でよい。さらに強い粉砕をおこなひうる装置であれば、粉砕時間はさらに短かくてもよい。

温度の測定の場合、ミルの内部の実際温度を直接に測定するか、又は以前の実施例からの外挿法によつて測定する事が重要である。通常、いづれのミルにおいても、装置の外部の温度はミル操作の摩擦効果により生ずる実際温度よりやや低いものである。例えば、室温におけるミルの場合、ミル内部の実際温度は $35^{\circ}C$ である。ボールミルを例とすれば、温度こう配はミルの配置状態、ボールミルの回転速度、ボールミル対粉砕原料の重量比等の要因により影響をうける。回転速度が速い場合は、ミルの内側の温度が高くなる。温度が約 $70^{\circ}C$ を超えないようにしなければならない。約 $70^{\circ}C$ を超えると、触媒成分が凝集し、生成した触媒が不活化する。

本発明の方法により生成した生成物を、従来用

いられている有機アルミニウム化合物と混合し、従来知られている反応条件によるアルファ-オレフィンの重合に用いる。

適当なアルミニウム化合物は 従来から用いられてきたトリメチル アルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリブチル アルミニウム、トリイソブチル アルミニウム、メチル アルミニウム セスキクロライド、エチルアルミニウム セスキクロライド、ジエチル アルミニウム クロライド、エチルアルミニウム ジクロライド、ジブチル アルミニウム クロライド、ジエチルアルミニウム セスキブクロライド等のアルミニウムのアルキル化合物類である。トリエチル アルミニウム、エチル アルミニウム セスキクロライド及びジエチル アルミニウム クロライドの如き エチル アルミニウム化合物は特に好ましい有機アルミニウム化合物である。

上述のごとく生成した触媒は、プロピレン重合体類、プロピレンとエチレンの共重合体類、エチレン重合体類、及びブタン-1、3-メチル プ

タン-1、4-メチル-ペンタン-1の重合体類等炭素数2乃至6のアルファ-オレフィン類の重合体類の製造に用いるのに適している。かゝるモノマー類の重合は、通常約 $10^{\circ}C$ 乃至 $150^{\circ}C$ の温度で約0.5乃至100気圧でおこなう。

通常、アルファ-オレフィン モノマー1モルあたり約0.001乃至0.02ミリモルの上記コンプレックスを用いる。有機アルミニウム化合物に対する上記コンプレックスのモル比は約1:0.5乃至1:2.0である。

次の実施例は本発明の好ましい態様を示すものである。

実施例1:

本実施例は粉砕し、アルミニウムを用いて還元した三塩化チタン触媒成分の一般的製法を示す。三塩化アルミニウムで四塩化チタンを還元して得た三塩化チタン50gを内径11cm、長さ15cmのステンレス製ミル（密封し、窒素を送つて乾燥した容器）中に投入した。該三塩化チタンは、一般式 $3 TiCl_3 \cdot x AlCl_3$ (コネチカウト州 ウェスト

ポート、スτροφアー ケミカル化学薬品部販売の「TiCl₄」の共結晶化製品である。該ミルに1mm程度の微細化したステンレスボール875gを入れ、ミルを気密に密封した。ミルを110rpmで実施例3に示す温度で回転数を変えて回転した。ミルの内側の油槽に入れた 熱電対、温度調整器、及び 温度記録計のシステムによつて 該温度を維持した。赤外線照射により外部から熱を加えた。粉砕が終了時、触媒成分を乾燥容器のジャーの中に移し、実施例2に示す方法でその触媒活性とイソタクチック指数を調べた。

実施例2：

本実施例は、実施例1に示した触媒成分を用いて生成した重合体の触媒活性と、イソタクチック指数を決定するためのものである。600rpmにセットした攪拌機をそなえた375mlの二重底オートクレーブ中に乾燥ヘプタン1.2を投入した。実施例1によつて製造したTiCl₄触媒約0.3gを窒素雰囲気下にヘプタン中に懸濁し、20%のジエチル アルミニウム クロライドのヘプタン溶

液8mlを添加した。さらに乾燥ヘプタン1.2をオートクレーブ中に入れて、オートクレーブを密封した。温度を70°Cに上昇せしめ、オートクレーブを排気し、水素ガス(0.224kg/d)を加えた。モレキュラー シーブ樹脂(サイズ4A)を通過せしめ、銅含有触媒のカラムを通過せしめて微量の酸素を除去して精製したプロピレンを導入した。4時間以内に重合がおこなわれた。この工程の後、プロパノール/水の混合物を添加して触媒を不活性化し、重合体生成物を濾過し、1夜かけて70°Cで乾燥し秤量した。ヘプタンを用い、ソックスレント装置中で乾燥重合体約10gを3時間かけて抽出した。重合体の抽出されない部分のパーセントを0.1%として示した。溶剤の蒸発による溶液中の残留物から生成した溶解性又はアタクチック ポリマーの量を求めた。触媒活性は、TiCl₄含有触媒組成物1グラムあたりの乾燥した固体重合体(該反応から得られた)の重量(g)によつて決定した。

イソタクチック指数(II)は次の式によつて決

定した。

$$II = \frac{0.1 \text{ 固体ポリマー}}{\text{生成した全ポリマー}}$$

生成した全重合体は上記の不溶性(イソタクチック)及び溶解性(アタクチック)ポリマー部分を含有する。

実施例3：

下記の表は、実施例1の方法で製造し、実施例2の方法でテストした各種触媒成分の触媒活性及びイソタクチック指数を示すものである。粉砕をおこなう際の温度と時間を変えた。

温度(°C)	粉砕時間(時)	触 媒 活 性	イソタクチック 指 数
室温※	24	460	85.2
〃	48	619	82.6
〃	72	1070	88.2
〃	96	1070	88.2
50°C	24	750~830	84.5~85.0
50°C	48	1400~1550	86~87
50°C	72	1400~1550	86~87
50°C	96	1250~1340	88.6~89.3

※ボールミル中の実際温度は約55°Cであつた。

75°C~100°Cで約40時間、或はそれ以上ボールミリングを行なうと活性は低下し約83.0~85.0となつた。

上記のデータは本発明を用いて得た三塩化チタン触媒成分を含有する触媒の活性が増加することを示したものである。

代 理 人 弁 理 士

谷 山 祥 三 (ほか1名)

7 前記以外の代理人

特開 昭52--32988 (6)

住 所 東京都中央区日本橋人形町1丁目3番6号
電 話 (669) 2357

氏 名 (7277) 弁理士 山 本 量 三

